

© EP000C / EPO

PN - JP2002110178 A 20020412

PD - 2002-04-12

PR - JP20000298852 20000929

OPD - 2000-09-29

TI - METHOD FOR FABRICATING GAS-DIFFUSION ELECTRODE AND METHOD FOR FABRICATING ELECTROCHEMICAL DEVICE

IN - SATO NOBUAKI; IMAZATO MINEHISA; KANEMITSU TOSHIKI

PA - SONY CORP

IC - H01M4/88 ; C25B11/03 ; C25B11/12 ; H01M8/02 ; B05D1/02 ; B05D1/30

© WPI / DERWENT

TI - Gas diffusion electrode manufacturing method for electrochemical devices like fuel cell, involves applying liquid containing catalyst and fibrous carbon to carbon sheet, forming catalyst layers

PR - JP20000298852 20000929

PN - JP2002110178 A 20020412 DW200256 H01M4/88 010pp

PA - (SONY ) SONY CORP

IC - B05D1/02 ; B05D1/30 ; C25B11/03 ; C25B11/12 ; H01M4/88 ; H01M8/02

AB - JP2002110178 NOVELTY - The method involves forming catalyst layers (5,7) on the surface of a carbon sheet. The catalyst layers are formed by applying dispersion liquid containing catalyst and fibrous carbon to carbon sheet.

- DETAILED DESCRIPTION - The fibrous carbon is at least one side of carbon nano tube and acicular graphite. The catalyst is supported by carbon material. A proton conduction material is further contained in the dispersion liquid. An INDEPENDENT CLAIM is included for manufacturing method of electrochemical device.

- USE - For electrochemical devices (claimed) like fuel cell and air battery.

- ADVANTAGE - Catalyst layers with high gas permeability are formed in the surface of the electrode base material of the gas diffusion electrode. Thus, the efficiency of electrochemical devices using the gas diffusion electrode, is increased.

- DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the explanatory drawing of the fuel cell using gas diffusion electrode. (Drawing includes non-English language text).

- Catalyst layers 5,7

- (Dwg.1/3)

OPD - 2000-09-29

AN - 2002-522774 [56]

© PAJ / JPO

PN - JP2002110178 A 20020412

PD - 2002-04-12

AP - JP20000298852 20000929

IN - KANEMITSU TOSHIKI; SATO NOBUAKI; IMAZATO MINEHISA

PA - SONY CORP

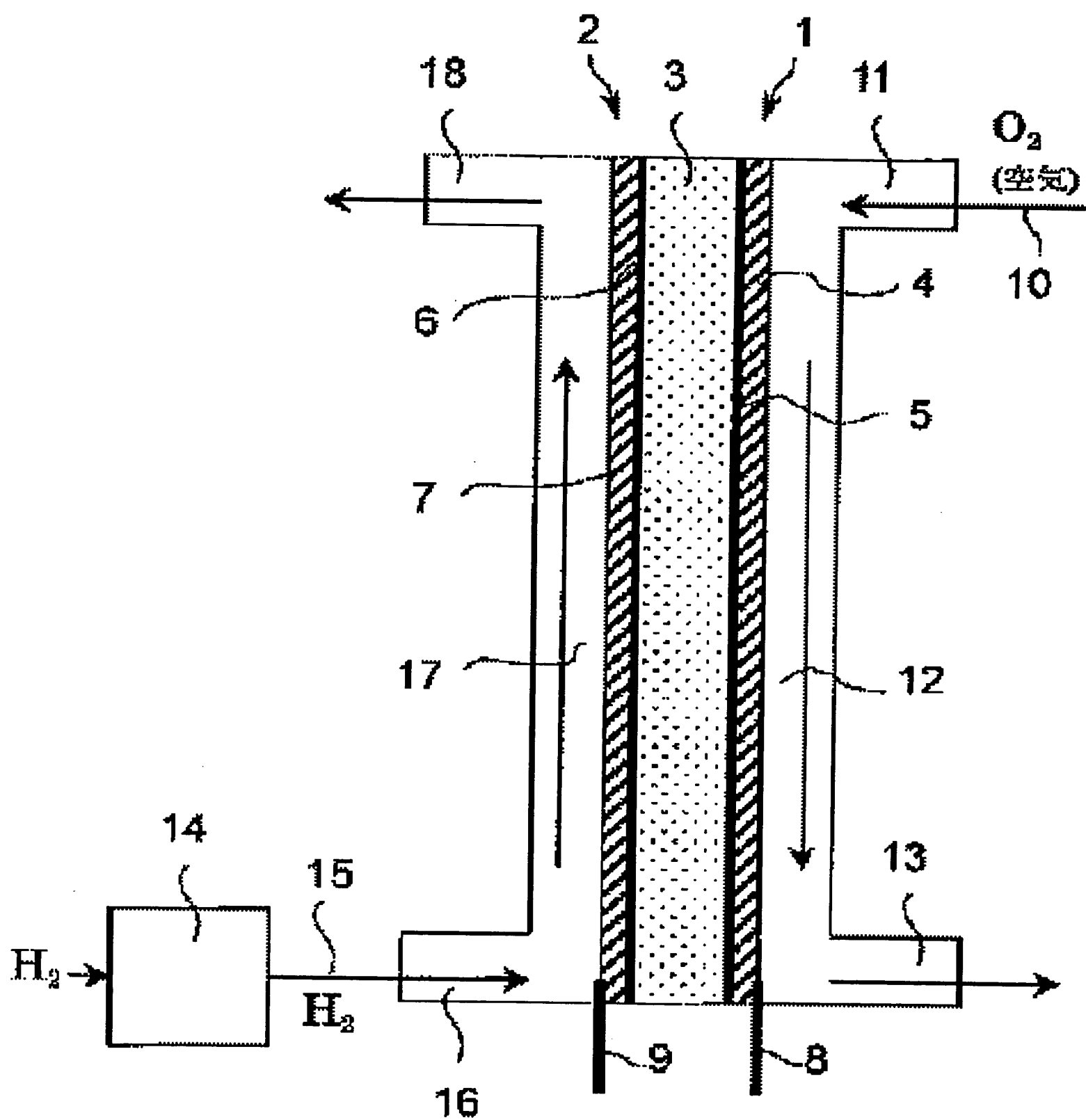
TI - METHOD FOR FABRICATING GAS-DIFFUSION ELECTRODE AND METHOD FOR FABRICATING ELECTROCHEMICAL DEVICE

AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for forming a catalyst layer having a high gas permeability on the surface of a gas-diffusion electrode comprising carbon sheets.

- SOLUTION: A catalyst layer is formed on the surface of the carbon sheets by applying a dispersion liquid containing a catalyst and fibrous carbon to the carbon sheets by means of the spray-dry method, dropping method, or the like. Herewith, a catalyst layer of high gas permeability is formed, so that the energy efficiency of an electrochemical device using such a gas-diffusion electrode can be enhanced.

SI - B05D1/02 ; B05D1/30

I - H01M4/88 ; C25B11/03 ; C25B11/12 ; H01M8/02



(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-110178

(P2002-110178A)

(43)公開日 平成14年4月12日(2002.4.12)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/88		H 0 1 M 4/88	K 4 D 0 7 5 C 4 K 0 1 1
C 2 5 B 11/03		C 2 5 B 11/03	5 H 0 1 8
11/12		11/12	5 H 0 2 6
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	E
審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

審査請求 未請求 請求項の数20 OL (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-298852(P2000-298852)

(22)出願日 平成12年9月29日(2000.9.29)

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 尧明者 金光 俊明

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
一株式会社内

(72)発明者 佐藤 信昭

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
一株式会社内

(74) 代理人 100078031

弁理士 大石 皓一 (外2名)

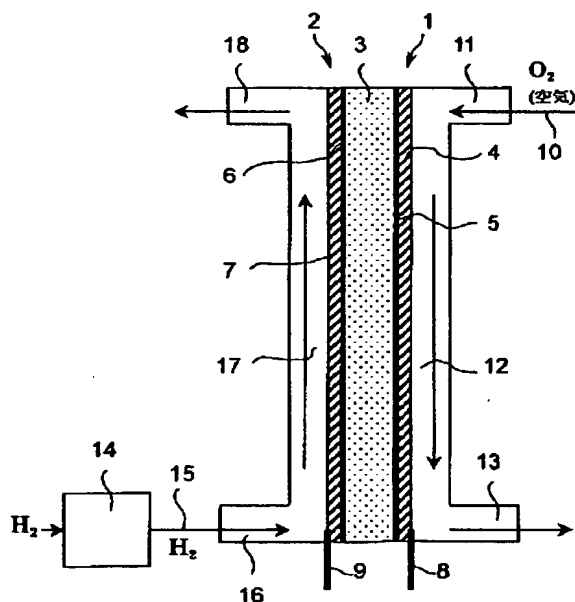
**最終頁に続く**

(54) 【発明の名称】 ガス拡散電極の製造方法及び電気化学デバイスの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 カーボンシートからなるガス拡散電極の電極基体の表面に、ガス透過性の高い触媒層を形成する方法を提供する。

【解決手段】 触媒と繊維状カーボンとが含まれた分散液を、スプレードライ法や滴下法等によってカーボンシートに塗布することによりカーボンシートの表面に触媒層を形成する。これによりガス透過性の高い触媒層を形成することができるので、このようなガス拡散電極を用いた電気化学デバイスのエネルギー効率を高めることが可能となる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒と繊維状カーボンとが含まれた分散液を、カーボンシートに塗布することにより前記カーボンシートの表面に触媒層を形成することを特徴とするガス拡散電極の製造方法。

【請求項2】 前記繊維状カーボンが、カーボンナノチューブ及び針状黒鉛の少なくとも一方であることを特徴とする請求項1に記載のガス拡散電極の製造方法。

【請求項3】 前記繊維状カーボンが、前記カーボンナノチューブ及び前記針状黒鉛の両方であることを特徴とする請求項2に記載のガス拡散電極の製造方法。

【請求項4】 前記触媒が、カーボン材料に担持されていることを特徴とする請求項1に記載のガス拡散電極の製造方法。

【請求項5】 前記触媒が、前記カーボンナノチューブに担持されていることを特徴とする請求項2に記載のガス拡散電極の製造方法。

【請求項6】 前記分散液に、プロトン伝導材料がさらに含まれていることを特徴とする請求項1に記載のガス拡散電極の製造方法。

【請求項7】 前記プロトン伝導材料が、炭素を主成分とする炭素質材料を母体とし、これにプロトン解離性の基が導入されてなることを特徴とする請求項6に記載のガス拡散電極の製造方法。

【請求項8】 前記塗布をスプレードライ法により行うことを特徴とする請求項1に記載のガス拡散電極の製造方法。

【請求項9】 前記塗布を滴下法により行うことを特徴とする請求項1に記載のガス拡散電極の製造方法。

【請求項10】 触媒と繊維状カーボンとが含まれた分散液をカーボンシートに塗布することにより前記カーボンシートの表面に触媒層が形成されたガス拡散電極を製作する工程と、前記ガス拡散電極の前記触媒層に電解質膜を貼設する工程とを備える電気化学デバイスの製造方法。

【請求項11】 前記電気化学デバイスが、燃料電池であることを特徴とする請求項10に記載の電気化学デバイスの製造方法。

【請求項12】 前記電気化学デバイスが、空気電池であることを特徴とする請求項10に記載の電気化学デバイスの製造方法。

【請求項13】 前記繊維状カーボンが、カーボンナノチューブ及び針状黒鉛の少なくとも一方であることを特徴とする請求項10に記載の電気化学デバイスの製造方法。

【請求項14】 前記繊維状カーボンが、前記カーボンナノチューブ及び前記針状黒鉛の両方であることを特徴とする請求項13に記載の電気化学デバイスの製造方法。

【請求項15】 前記触媒が、カーボン材料に担持され

ていることを特徴とする請求項10に記載の電気化学デバイスの製造方法。

【請求項16】 前記触媒が、前記カーボンナノチューブに担持されていることを特徴とする請求項13に記載の電気化学デバイスの製造方法。

【請求項17】 前記電解質膜に、炭素を主成分とする炭素質材料を母体とし、これにプロトン解離性の基が導入されてなるプロトン伝導材料が含まれていることを特徴とする請求項11に記載の電気化学デバイスの製造方法。

【請求項18】 前記分散液に、前記プロトン伝導材料がさらに含まれていることを特徴とする請求項17に記載の電気化学デバイスの製造方法。

【請求項19】 前記塗布をスプレードライ法により行うことを特徴とする請求項10に記載の電気化学デバイスの製造方法。

【請求項20】 前記塗布を滴下法により行うことを特徴とする請求項10に記載の電気化学デバイスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガス拡散電極の製造方法及び電気化学デバイスの製造方法に関し、特に、カーボンシートからなるガス拡散電極の電極基体の表面に、ガス透過性の高い触媒層を形成する方法、及び、このようなガス拡散電極を用いて、燃料電池や空気電池等の電気化学デバイスを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】産業革命以後、自動車などのエネルギー源としてはもちろん、電力製造などのエネルギー源として、ガソリン、軽油などの化石燃料が広く用いられてきた。この化石燃料の利用によって、人類は飛躍的な生活水準の向上や産業の発展などの利益を享受することができたが、その反面、地球は深刻な環境破壊の脅威にさらされ、さらに、化石燃料の枯渇の虞が生じてその長期的な安定供給に疑問が投げかけられる事態となりつつある。

【0003】そこで、水素は、水に含まれ、地球上に無尽蔵に存在している上、物質あたり含まれる化学エネルギー量が大きく、また、エネルギー源として使用するとき、有害物質や地球温暖化ガスなどを放出しないなどの理由から、化石燃料に代わるクリーンで、かつ、無尽蔵なエネルギー源として、近年、大きな注目を集めるようになってきている。

【0004】ことに、近年は、水素エネルギーから電気エネルギーを取り出すことができる電気エネルギー発生装置の研究開発が盛んにおこなわれており、大規模発電から、オンサイトな自家発電、さらには、自動車用電源としての応用が期待されている。

【0005】水素エネルギーから電気エネルギーを取り

出すための電気エネルギー発生装置、すなわち燃料電池は、水素が供給される水素電極と、酸素が供給される酸素電極とを有している。水素電極に供給された水素は、触媒の作用によって、プロトン（陽子）と電子に解離され、電子は水素電極の集電体で集められ、他方、プロトンは酸素電極に運ばれる。水素電極で集められた電子は、負荷を経由して、酸素電極に運ばれる。一方、酸素電極に供給された酸素は、触媒の作用により、水素電極から運ばれたプロトンおよび電子と結合して、水を生成する。このようにして、水素電極と酸素電極との間に起電力が生じ、負荷に電流が流れる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】このように、水素エネルギーから電気エネルギーを取り出す燃料電池においては、水素電極と酸素電極との間に起電力を生じさせるためには、水素電極においては水素をプロトン（陽子）と電子に解離することが必要であり、一方、酸素電極においてはプロトン、電子及び酸素を反応させて水を生成することが必要である。したがって、水素電極においては、水素のプロトンと電子との解離を促進する触媒層が必要とされ、酸素電極においては、プロトン、電子及び酸素の結合を促進する触媒層が必要とされる。

【0007】ここで、触媒層によって水素のプロトンと電子との解離の促進や、プロトン、電子及び酸素の結合の促進を効率よく行うためには、触媒層には、ガス透過性の良さが求められる。すなわち、触媒層のガス透過性が低いと、触媒層に達する水素ガス或いは酸素ガスの割合が低くなり、電気エネルギーの生成効率を低下させてしまう。

【0008】しかしながら、従来の触媒層を形成する方法は、水素電極及び酸素電極の電極基体の表面に、単に、粉末状の触媒をバインダーによって塗布するというものであったため、触媒層のガス透過性が低く、このため電気エネルギーの生成効率が低いという問題があった。このため、従来より、水素電極及び酸素電極の電極基体に、ガス透過性の高い触媒層を形成することのできる方法が望まれていた。

【0009】また、このような問題は、燃料電池用の水素電極及び酸素電極のみならず、空気電池等の他の電気化学デバイスに用いられる電極においても同様に生じていた。

【0010】したがって、本発明の目的は、ガス拡散電極の電極基体に、ガス透過性の高い触媒層を形成する方法、及び、このようなガス拡散電極を用いて燃料電池や空気電池等の電気化学デバイスを製造する方法を提供し、これによって、電気化学デバイスのエネルギー効率を高めることを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明のかかる目的は、触媒と繊維状カーボンとが含まれた分散液を、カーボン

シートに塗布することにより前記カーボンシートの表面に触媒層を形成することを特徴とするガス拡散電極の製造方法によって達成される。

【0012】本発明の前記目的はまた、触媒と繊維状カーボンとが含まれた分散液をカーボンシートに塗布することにより前記カーボンシートの表面に触媒層が形成されたガス拡散電極を作製する工程と、前記ガス拡散電極の前記触媒層に電解質膜を貼設する工程とを備える電気化学デバイスの製造方法によって達成される。

【0013】本発明によれば、触媒と繊維状カーボンとが含まれた分散液を用い、これをカーボンシートに塗布することによってその表面に触媒層を形成していることから、触媒をカーボンシートの表面に確実に保持させることができるとともに、そのガス透過性を高く維持することが可能となる。これにより、当該方法により作製されたガス拡散電極を用いて燃料電池や空気電池等の電気化学デバイスを構成すれば、そのエネルギー効率を十分に高めることが可能となる。

【0014】本発明の好ましい実施態様においては、前記繊維状カーボンが、カーボンナノチューブ及び針状黒鉛の少なくとも一方である。

【0015】本発明の好ましい実施態様によれば、繊維状カーボンとしてカーボンナノチューブを用いれば、形成される触媒層の密着性を高めることが可能となり、繊維状カーボンとして針状黒鉛を用いれば、触媒層のガス透過性を一層高めることが可能となる。

【0016】本発明のさらに好ましい実施態様においては、前記繊維状カーボンが、前記カーボンナノチューブ及び前記針状黒鉛の両方である。

【0017】本発明のさらに好ましい実施態様によれば、繊維状カーボンとして、密着性の高いカーボンナノチューブ及びガス透過性の高い針状黒鉛の両方を用いていることから、高い密着性と高いガス透過性を両立させることが可能となる。

【0018】本発明のさらに好ましい実施態様においては、前記触媒が、カーボン材料に担持されている。

【0019】本発明のさらに好ましい実施態様においては、前記触媒が、前記カーボンナノチューブに担持されている。

【0020】本発明のさらに好ましい実施態様によれば、触媒がカーボンナノチューブ自体に担持されているので、繊維状カーボンであるカーボンナノチューブとは別に、触媒担持カーボンを用いる必要がなくなる。

【0021】本発明のさらに好ましい実施態様においては、前記分散液に、プロトン伝導材料がさらに含まれている。

【0022】本発明のさらに好ましい実施態様によれば、分散液にプロトン伝導材料がさらに含まれていることから、触媒により解離したプロトンを効率よく伝導させることが可能となる。

【0023】本発明のさらに好ましい実施態様においては、前記プロトン伝導材料が、炭素を主成分とする炭素質材料を母体とし、これにプロトン解離性の基が導入されてなる。

【0024】本発明のさらに好ましい実施態様においては、前記塗布をスプレードライ法により行う。

【0025】本発明の別の好ましい実施態様においては、前記塗布を滴下法により行う。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、添付図面に基づいて、本発明の好ましい実施態様につき、詳細に説明を加える。

【0027】図1は、本発明の好ましい実施態様により製造されるべき燃料電池の概略的構成を示す図面である。

【0028】図1に示されるように、本実施態様にかかる燃料電池は、酸素電極1と、燃料電極である水素電極2と、酸素電極1及び水素電極2に挟持されたプロトン伝導体部3とを備えている。酸素電極1は、カーボンシートからなる電極基体4とその表面に形成された触媒層5によって構成され、同様に、水素電極2は、カーボンシートからなる電極基体6とその表面に形成された触媒層7によって構成されている。また、酸素電極1の電極基体4からは正極リード8が導出され、水素電極2の電極基体6からは負極リード9が導出されており、これら正極リード8及び負極リード9は、図示しない負荷に接続される。酸素電極1側においては、空気10が導入口11から流路12に供給され、排出口13から排出されるように構成されており、水素電極2側においては、水素供給源14より供給される水素15が、導入口16から流路17に供給され、排出口18から排出されるように構成されている。

【0029】導入口16から流路17に供給された水素15は、カーボンシートからなる電極基体6を介してその表面に形成された触媒層7に達し、触媒作用によってプロトンと電子とに解離される。このうち電子は、電極基体6を経由して負極リード9へ移動して図示しない負荷へ供給され、プロトンは、プロトン伝導体部3を経由して酸素電極1側へ移動する。一方、導入口11から流路12に供給された酸素10は、カーボンシートからなる電極基体4を介してその表面に形成された触媒層5に達し、触媒作用によって、プロトン伝導体部3より供給されるプロトン及び正極リード8を介して負荷より供給される電子と結合して水となる。このようにして、所望の起電力が取り出される。

【0030】ここで、プロトン伝導体部3は、水素15の透過を防止するとともにプロトンを透過させる膜であり、その材料は特に限定されないが、炭素を主成分とする炭素質材料を母体とし、これにプロトン解離性の基が導入されてなる材料を用いることが好ましい。ここで、「プロトン解離性の基」とは、「プロトンが電離により

離脱し得る官能基」であることを意味する。

【0031】プロトン伝導体部3の母体となる炭素質材料には、炭素を主成分とするものであれば、任意の材料を使用することができるが、プロトン解離性の基を導入した後に、イオン導電性が電子伝導性よりも大であることが必要である。ここで、母体となる炭素質材料としては、具体的には、炭素原子の集合体である炭素クラスターや、カーボンチューブを挙げることができる。

【0032】炭素クラスターには種々のものがあり、フラーレンや、フラーレン構造の少なくとも一部に開放端を持つもの、ダイヤモンド構造を有するもの等が好適である。もちろんこれらに限らず、プロトン解離性の基を導入した後にイオン導電性が電子伝導性よりも大であるものであれば、いかなるものであっても良い。

【0033】プロトン伝導体部3の母体となる炭素質材料としては、フラーレンを選択することが好ましく、これにプロトン解離性の基、例えば-OH基、-OSO<sub>3</sub>H基、-COOH基、-SO<sub>3</sub>H基、-OPO(OH)<sub>2</sub>基が導入された材料をプロトン伝導体部3の材料として用いることが好ましい。

【0034】但し、プロトン伝導体部3の材料として上記炭素を主成分とする炭素質材料を母体とする材料以外の材料、例えば、パーフルオロスルホン酸樹脂等を用いても良い。

【0035】また、水素供給源14としては、水素ボンベ、水素吸蔵合金若しくは炭素質水素吸蔵材料を用いることができ、炭素質水素吸蔵材料としては、フラーレン、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、炭素スス、ナノカプセル、バッキーオニオン、カーボンファイバー等が挙げられる。

【0036】次に、本実施態様にかかる燃料電池の製造方法について説明する。

【0037】まず、所定の面積を有するカーボンシートと、触媒担持カーボン及び繊維状カーボンが混入された分散液とを準備する。分散液としては、水、メタノール・エタノール等のアルコール類及びトルエンの混合液に、微量の水酸化ナトリウムを添加した混合液を用いればよい。ここで、水酸化ナトリウムは、繊維状カーボンの凝集を防止する役割を果たす。

【0038】ここで、カーボンシートとは、グラファイト繊維の集合により構成されるシートを言い、酸素電極1及び水素電極2の電極基体4、6を構成する。また、触媒担持カーボンとは、触媒物質が担持されたグラファイト粒子を言い、担持される触媒としては、白金、白金合金、パラジウム、マグネシウム、チタン、マンガン、ランタン、バナジウム、ジルコニウム、ニッケル-ランタン合金、チタン-鉄合金、イリジウム、ロジウム、金などがあるが、好ましいのは、白金及び白金合金である。また、繊維状カーボンとは、カーボンナノチューブ(CNT)、カーボンナノファイバー(CNF)、針状

黒鉛等を言い、これらの1種類又は2種類以上を選択して使用することができる。

【0039】また、カーボンナノチューブとは、直径が約数ナノメートル以下、代表的には1.2～1.7ナノメートル程度のチューブ状炭素質であり、単層のチューブからなるシングルウォールカーボンナノチューブ（SWCNT）と、2つ以上の層が同心円的に重なっているマルチウォールカーボンナノチューブ（MWCNT）の2種類が知られている。その長さは、特に限定されないが、代表的には、数マイクロメートル程度である。また、カーボンナノファイバーとは、カーボンナノチューブのうちその直径が特に大きいものを言い、代表的には、その直径は数ナノメートル以上、巨大なものでは1マイクロメートルに達する。以下の説明において、「カーボンナノチューブ」とは、カーボンナノファイバーを含むものとする。また、針状黒鉛とは、代表的には、直径が約200ナノメートル、長さが数マイクロメートル程度の針状のグラファイトを言う。

【0040】次に、触媒担持カーボン及び繊維状カーボンが混入された分散液を、スプレードライ法によりカーボンシートの表面に吹き付ける。このとき、カーボンシートに吹き付けられた触媒担持カーボンは、同時に吹き付けられた繊維状カーボンと絡み合うことによって、カーボンシートの表面上に保持される。

【0041】ここで、繊維状カーボンとしてカーボンナノチューブを選択した場合、これらは非常に微細な繊維状物質であるため、触媒担持カーボンをカーボンシートに絡みつけて密着させる能力が高い反面、これを過度に高密度に形成するとカーボンシートのガス透過性を損なうおそれがある。一方、繊維状カーボンとして針状黒鉛を選択した場合、針状黒鉛はカーボンナノチューブと比べると太い繊維状（針状）物質であるため、これを高密度に形成してもカーボンシートのガス透過性を損なうおそれはないが、触媒担持カーボンをカーボンシートに絡みつけて密着させる能力はそれほど高くない。したがって、上記分散液には、繊維状カーボンとしては、カーボンナノチューブと針状黒鉛とを混在させることが好ましい。カーボンナノチューブと針状黒鉛とを混在させれば、カーボンシートのガス透過性を高く維持しつつ、触媒担持カーボンをカーボンシートに効果的に密着させることが可能となる。但し、本実施態様において、当該分散液中にカーボンナノチューブと針状黒鉛とを混在させることは必須ではなく、カーボンシートのガス透過性が確保される限りにおいて、カーボンナノチューブのみを用いても良く、逆に、カーボンシートへの触媒担持カーボンの密着性が確保される限りにおいて、針状黒鉛のみを用いても良い。

【0042】尚、カーボンナノチューブは、グラファイトのロッドを用いたアーク放電法によって生成することができる。

【0043】このようにして、触媒層が形成されたカーボンシートは、酸素電極1及び水素電極2となる。

【0044】次に、このようにして完成した酸素電極1及び水素電極2にプロトン伝導体部3を挟持し、酸素電極1側には、空気10の導入口11、流路12及び排出口13を設け、水素電極2側には、水素15の導入口16、流路17及び排出口18を設けることによって、本実施態様による燃料電池が完成する。

【0045】このように、本実施態様によれば、カーボンシートの表面に、触媒担持カーボン及び繊維状カーボンが混入された分散液をスプレードライ法により吹き付けることによって燃料電池の酸素電極1及び水素電極2、すなわちそれぞれ触媒層5及び7が形成された電極基体4及び6を製造していることから、非常に簡単な方法で、電極基体であるカーボンシートに、ガス透過性の高い触媒層を形成することができる。したがって、このように製造された電極を用いた燃料電池は、そのエネルギー生成効率が高くなる。

【0046】特に、当該分散液に導入すべき繊維状カーボンとして、カーボンナノチューブ及び針状黒鉛の両方を選択し、これらを混在させた場合には、高いガス透過性と高い密着性を両立することが可能となる。したがって、このように製造された電極を用いた燃料電池は、そのエネルギー生成効率が非常に高くなる。

【0047】次に、本発明の好ましい他の実施態様について説明する。

【0048】本実施態様により製造されるべき燃料電池の構成は、図1に示されるとおりであり、既に説明した。

【0049】本実施態様においては、まず、所定の面積を有するカーボンシートと、触媒が担持されたカーボンナノチューブ及び針状黒鉛が混入された分散液とを準備する。触媒の種類としては、上述の通り、白金、白金合金、パラジウム、マグネシウム、チタン、マンガン、ランタン、バナジウム、ジルコニウム、ニッケル-ランタン合金、チタン-鉄合金、イリジウム、ロジウム、金等が挙げられ、中でも好ましいのは、白金及び白金合金である。

【0050】カーボンナノチューブに触媒を担持させる方法としては特に限定されないが、白金錯体を含む溶液を用いる化学的担持法（液層化学担持法）か、白金を含む炭素系電極を用いたアーク放電法を適用すればよい。

【0051】前者の化学的担持法（液層化学担持法）では、例えば塩化白金酸水溶液を亜硫酸水素ナトリウムや過酸化水素で処理し、次に、この溶液にカーボンナノチューブを混入し、攪拌することにより、触媒担持カーボンナノチューブを得ることができる。後者のアーク放電法では、アーク放電の電極部に白金や白金合金を部分的に組み込んでおき、これをアーク放電させることによって蒸発させ、チャンバー内に収容してある炭素質材料に

付着させることにより、触媒担持カーボンナノチューブを得ることができる。

【0052】また、カーボンナノチューブに触媒を担持させる別の方法として、カーボンナノチューブをスパッタリング用のチャンバー内に導入し、スパッタリング法によりカーボンナノチューブに触媒を担持させても良い。このとき、カーボンナノチューブを振動させながらスパッタリングを行えば、カーボンナノチューブのより広い面積にわたって触媒を形成することができる。さらに、カーボンナノチューブを分散液中に導入し、フィルタを用いてこれを濾過することによりカーボンナノチューブをシート状に成形した後、触媒をスパッタリングし、その後、超音波を印加することによって、互いに絡み合いシート状に固まっているカーボンナノチューブを個々のカーボンナノチューブに物理的に分離しても良い。このように、一旦カーボンナノチューブをシート状に成形してから触媒を形成し、その後、個々のカーボンナノチューブに物理的に分離すれば、カーボンナノチューブのハンドリングが容易となる。

【0053】次に、触媒担持カーボンナノチューブ及び針状黒鉛が混入された分散液を、スプレードライ法によりカーボンシートの表面に吹き付ける。このとき、触媒担持カーボンナノチューブ及び針状黒鉛は、いずれも繊維状物質であるため、カーボンシートの表面に絡みつき保持される。

【0054】ここで、カーボンナノチューブは非常に微細な繊維状物質であるため、カーボンシートに絡みつき密着する能力が高い反面、これを過度に高密度に形成するとカーボンシートのガス透過性を損なうおそれがある。一方、針状黒鉛はカーボンナノチューブと比べると太い繊維状（針状）物質であるため、これをカーボンナノチューブと同時にカーボンシート上に形成することにより、カーボンシートのガス透過性を高く維持することが可能となる。但し、本実施態様において、分散液中に触媒担持カーボンナノチューブと針状黒鉛とを混在させることは必須ではなく、カーボンシートのガス透過性が確保される限りにおいて、触媒担持カーボンナノチューブのみを用いても良い。

【0055】このようにして、触媒層が形成されたカーボンシートは、酸素電極1及び水素電極2となる。

【0056】次に、このようにして完成した酸素電極1及び水素電極2にプロトン伝導体部3を挟持し、酸素電極1側には、空気10の導入口11、流路12及び排出口13を設け、水素電極2側には、水素15の導入口16、流路17及び排出口18を設けることによって、本実施態様による燃料電池が完成する。

【0057】このように、本実施態様によれば、カーボンシートの表面に、少なくとも触媒担持カーボンナノチューブが導入された溶液をスプレードライ法により吹き付けることによって燃料電池の酸素電極1及び水素電極

2を製造していることから、非常に簡単な方法で、電極基体であるカーボンシートに、ガス透過性の高い触媒層を形成することができる。したがって、このように製造された電極を用いた燃料電池は、そのエネルギー生成効率が高くなる。

【0058】また、本実施態様においては、溶液中にさらに針状黒鉛を導入していることから、高いガス透過性と高い密着性を両立することが可能となる。したがって、このように製造された電極を用いた燃料電池は、そのエネルギー生成効率が非常に高くなる。

【0059】次に、本発明の好ましいさらに他の実施態様について説明する。

【0060】本実施態様により製造されるべき燃料電池の構成は、図1に示されるとおりであり、既に説明した。

【0061】本実施態様においては、まず、所定の面積を有するカーボンシートと、触媒担持カーボン、繊維状カーボン及びプロトン伝導材料が混入された分散液とを準備する。プロトン伝導材料としては、特に限定されないが、プロトン伝導体部3に用いられる材料と同じ材料を用いることが好ましい。例えば、プロトン伝導体部3の材料として、フラーレンにプロトン解離性の基である-OH基が導入された材料（フラーノール）を用いた場合、上記分散液に混入すべきプロトン伝導材料としては、フラーノールを用いることが好ましい。

【0062】次に、触媒担持カーボン、繊維状カーボン及びプロトン伝導材料が混入された分散液を、スプレードライ法によりカーボンシートの表面に吹き付ける。このとき、カーボンシートに吹き付けられた触媒担持カーボンは、同時に吹き付けられた繊維状カーボンと絡み合うことによって、カーボンシートの表面上に保持される。さらに、上記溶液にはプロトン伝導材料が導入されていることから、カーボンシートの表面上に保持された触媒担持カーボンの近傍には、プロトン伝導材料が配置されることになる。

【0063】尚、上記分散液に混入する繊維状カーボンとしては、カーボンナノチューブや針状黒鉛を用いることができるが、上述の通り、カーボンシートのガス透過性を高く維持しつつ、触媒担持カーボンをカーボンシートに効果的に密着させるためには、カーボンナノチューブと針状黒鉛とを混在させることが好ましい。但し、本実施態様においても、上記分散液中にカーボンナノチューブと針状黒鉛とを混在させることは必須ではなく、カーボンシートのガス透過性が確保される限りにおいて、カーボンナノチューブのみを用いても良く、逆に、カーボンシートへの触媒担持カーボンの密着性が確保される限りにおいて、針状黒鉛のみを用いても良い。

【0064】このようにして、触媒層が形成されたカーボンシートは、酸素電極1及び水素電極2となる。

【0065】次に、このようにして完成した酸素電極1



及び水素電極2にプロトン伝導体部3を挟持し、酸素電極1側には、空気10の導入口11、流路12及び排出口13を設け、水素電極2側には、水素15の導入口16、流路17及び排出口18を設けることによって、本実施態様による燃料電池が完成する。

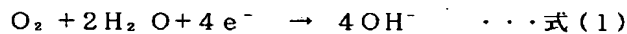
【0066】本実施態様によれば、触媒層にプロトン伝導材料が混在していることから、水素電極2側においては、触媒作用によって水素15より解離したプロトンが効率よくプロトン伝導体部3へ供給されるとともに、酸素電極2側においては、プロトン伝導体部3から供給されるプロトンを効率よく触媒に供給することが可能となる。これにより、本実施態様にかかる方法により製造される燃料電池は、そのエネルギー生成効率が高くなる。

【0067】さらに、本実施態様によれば、触媒層にプロトン伝導材料が混在していることから、酸素電極1とプロトン伝導体部3との密着性、及び水素電極2とプロトン伝導体部3との密着性が向上するという効果も得られる。

【0068】次に、本発明の好ましいさらに他の実施態様について説明する。

【0069】図2は、本発明の好ましいさらに他の実施態様により製造されるべき空気電池の概略的構成を示す図面である。

【0070】図2に示されるように、本実施態様により製造される空気電池（空気-亜鉛電池）は、空気極21と、負極22と、空気極21及び負極22に挟持された電解質23とを備えている。空気極21は、カーボンシートからなる電極基体とその表面に形成された触媒層によって構成されており、負極22は、厚さ100マイク\*



したがって、全体としては式(3)に示される反応が進行することになり、所定の起電力を得ることができる。※

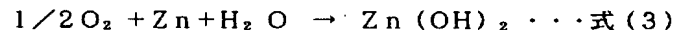


図3は、本発明の好ましいさらに他の実施態様により製造されるべき空気電池の放電特性を示すグラフである。

【0076】図3には、電流密度を変えた場合の出力電圧の変化（負荷特性）が、本実施態様による空気電池及び従来の空気電池のそれぞれについて示されている。

【0077】図3を参照すれば、開放電圧（電流値がゼロのとき）はほぼ同じであるが、電流密度が大きくなってくると、従来の空気電池に対して本実施態様による空気電池の方が出力電圧は高く維持されていることが分かる。この結果から、本発明の方法により作製されたガス拡散電極を空気極21に用いた空気電池は、出力特性が向上することが分かる。

【0078】本発明は、以上の実施態様に限定されず、特許請求の範囲に記載された発明の範囲内で種々の変更が可能であり、それらも本発明の範囲内に包含されるものであることはいうまでもない。

\* ロメートルの亜鉛板によって構成されている。また、空気極21の電極基体からは正極リード24が導出され、負極22からは負極リード25が導出されており、これら正極リード24及び負極リード25は、図示しない負荷に接続される。空気極21、負極22及びこれらに挟持された電解質23は、厚さ3ミリメートルのテフロン（登録商標）板26a及び26bによって挟持されており、これらテフロン板26a及び26bは、ボルト27a及び27bによって固定されている。さらに、テフロン板26bには、空気極21に空気を供給するための複数の空気孔28が形成されている。空気孔28の直径は、1.5ミリメートルである。

【0071】このような構成からなる空気電池は、次の方法で作製することができる。

【0072】まず、上述各実施態様による方法により、カーボンシートの表面に触媒層を形成することによって空気極21を作製する。この空気極21の触媒層に、電解質23として塩化亜鉛の水溶液をゲル化させたものを厚み約50マイクロメートルに塗布し、さらに、負極22を接合する。そして、この接合体の両面をテフロン板26a及び26bでしっかり挟み込んで、ボルト27a及び27bにより固定する。これにより空気電池が完成する。

【0073】このようにして製造された空気電池は、空気極21においては式(1)に示される反応が進行し、負極22においては式(2)に示される反応が進行する。

【0074】

※ 【0075】

【0079】例えば、上記各実施態様においては、触媒及び繊維状カーボンが混入された分散液を、スプレードライ法によってカーボンシートの表面に塗布しているが、塗布の方法としてはスプレードライ法に限定されず、他の方法、例えば滴下法によって塗布しても構わない。

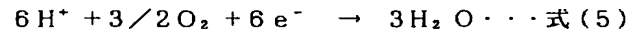
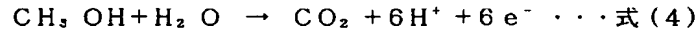
【0080】また、上記第3の実施態様においては、分散液中にプロトン伝導材料を混入しているが、プロトン伝導材料の塗布は触媒層の形成と同時になくても良く、上記第1の実施態様にしたがってカーボンシートの表面に触媒層を形成した後、プロトン伝導材料を塗布しても構わない。

【0081】さらに、上記第3の実施態様においては、塗布すべき分散液として、触媒担持カーボン、繊維状カーボン及びプロトン伝導材料が混入された分散液を用いているが、触媒担持カーボンナノチューブとプロトン伝

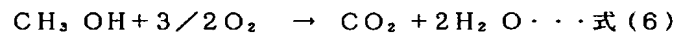
導材料とが混入された分散液を用いても良い。この場合、上記第2の実施態様において説明したとおり、ガス透過性を高めるためには、当該分散液中にさらに針状黒鉛を混入することが好ましい。

【0082】また、上記各実施態様においては、分散液として、水、メタノール・エタノール等のアルコール類及びトルエンの混合液に、微量の水酸化ナトリウムを添加したの混合液を用いているが、分散液の成分としてはこれに限定されず、他の成分からなる分散液を用いても良い。

\*10



したがって、全体としては式(6)に示される反応が進行することになり、所定の起電力を得ることができる。※



但し、燃料ガスとしてメタノールを気化させたガスを用いた場合、水の他に二酸化炭素が生成される。

【0086】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、カーボンシートからなるガス拡散電極の電極基体の表面に、ガス透過性の高い触媒層を形成することができるので、このようなガス拡散電極を用いた、燃料電池や空気電池等の電気化学デバイスのエネルギー効率を高めることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の好ましい実施態様により製造されるべき燃料電池の概略的構成を示す図面である。

【図2】図2は、本発明の好ましいさらに他の実施態様により製造されるべき空気電池の概略的構成を示す図面である。

【図3】図3は、本発明の好ましいさらに他の実施態様により製造されるべき空気電池の放電特性を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 酸素電極
- 2 水素電極
- 3 プロトン伝導体部

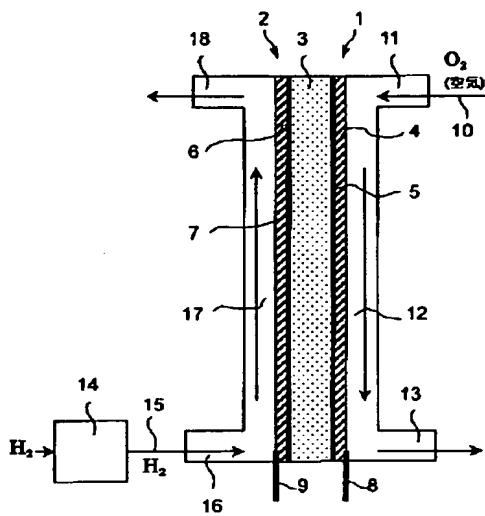
\*【0083】さらに、上記実施態様においては、作製された燃料電池の燃料ガスとして、水素ガスを使用しているが、燃料ガスとしては水素ガスに限定されず、他の燃料ガス、例えばメタノールを気化させたガスを用いても良い。この場合、メタノールを気化させたガスが供給される負極においては、式(4)に示される反応が進行し、空気が供給される酸素電極1(正極)においては式(5)に示される反応が進行する。

【0084】

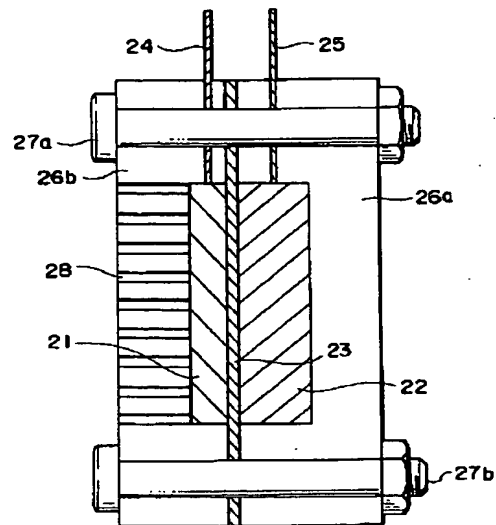
※【0085】

- 4, 6 電極基体
- 5, 7 触媒層
- 8 正極リード
- 9 負極リード
- 10 空気
- 11 導入口
- 12 流路
- 13 排出口
- 14 水素供給源
- 15 水素
- 16 導入口
- 17 流路
- 18 排出口
- 21 空気極
- 22 負極
- 23 電解質
- 24 正極リード
- 25 負極リード
- 26a, 26b テフロン板
- 27a, 27b ボルト
- 28 空気孔

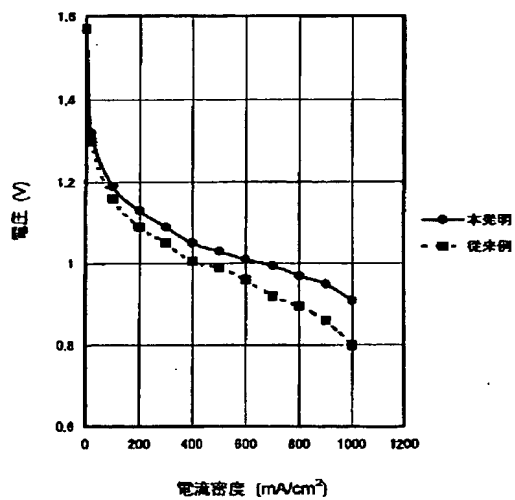
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

// B05D 1/02  
1/30

識別記号

F I

B05D 1/02  
1/30

テーマコード (参考)

Z

(72)発明者 今里 峰久

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

F ターム(参考) 4D075 AA01 AC02 DA04 DB01 DC19  
DC22 EA02 EB01 EC22  
4K011 AA12 AA23 AA31 AA52 AA58  
AA68 DA11  
5H018 AA02 AA10 BB06 BB08 BB12  
DD05 EE05 EE06  
5H026 AA02 BB03 BB04 BB08 CX02  
EE05 EE06